

⑤1

Int. Cl.:

B 01 d, 9/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.: 12 c, 2

⑩

Offenlegungsschrift 2107 118

⑪

⑫

Aktenzeichen: P 21 07 118.1

⑬

Anmeldetag: 15. Februar 1971

⑭

Offenlegungstag: 2. September 1971

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: 16. Februar 1970

⑰

Land: V. St. v. Amerika

⑱

Aktenzeichen: 11838

⑤4

Bezeichnung: Verfahren zur Ausfällung von Metallsalzen

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: Eastman Kodak Co., Rochester, N.Y. (V. St. A.)

Vertreter: Wolff, W., Dr.-Ing.; Bartels, H.; Brandes, J., Dipl.-Chem. Dr.;
Held, M., Dr.-Ing.; Patentanwälte, 7000 Stuttgart und 8000 München

⑦2

Als Erfinder benannt: Wilgus III, Herbert Sedgwick, Rochester, N.Y. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960):
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 2107118

P A T E N T A N W Ä L T E
DR.-ING. WOLFF, H. BARTELS,
DR. BRANDES, DR.-ING. HELD

2107118

8 MÜNCHEN 22 26. Okt. 70
THIERSCHSTRASSE 8
TELEFON: (0811) 293297

- 1 -

W/k-o

Reg.-Nr. 122 708

Eastman Kodak Company, 343 State Street, Rochester,
Stadt New York, Vereinigte Staaten von Amerika

Verfahren zur Ausfällung von Metallsalzen

109836/1361

BAD ORIGINAL

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Ausfällung von Metallsalzen in Form von praktisch monodispersen Kristallen innerhalb vergleichsweise kurzer Zeiträume, bei dem eine die Kationen des auszufällenden Metallsalzes enthaltende Lösung und eine die Anionen des auszufällenden Metallsalzes enthaltende Lösung mit zunehmender Geschwindigkeit in ein Ausfällgefäß einfließen gelassen und in diesem unter Ausfällung der Metallsalzkristalle miteinander umgesetzt werden.

Es ist bekannt, daß durch Steuerung des pAg- und pH-Werts der Reaktionskomponenten feinkörnige Silberhalogenidemulsionen mit Silberhalogenidkörnern praktisch gleicher Teilchengröße von etwa 0,1 Mikron herstellbar sind. Es ist ferner bekannt, daß bei Verwendung feinkörniger monodisperser Silberhalogenidemulsionen als Keimbildner oder Impfkristalllieferanten für in gesonderten Reaktionsgefäßen durchgeführte Ausfällreaktionen schichtförmige, aus Kern und Hülle bestehende Silberhalogenidkörner des in der britischen Patentschrift 1 027 146 beschriebenen Typs herstellbar sind. Dieses bekannte Verfahren führt zwar zur Bildung grobkörniger Silberhalogenidkristalle, besitzt jedoch den Nachteil, daß es sehr zeitaufwendig ist, da zunächst als Impfkristalle verwendbare Silberhalogenidkörner hergestellt, diese in ein zweites Reaktionsgefäß überführt und in diesem schließlich erneut Fällungsreaktionen durchgeführt werden müssen. Nachteilig ist ferner, daß nach der Überführung der als Impfkristalle verwendbaren Silberhalogenidkörner in ein anderes Reaktionsgefäß in diesem leicht ein unregelmäßiges Kornwachstum erfolgen und somit eine Emulsion mit Silberhalogenidkörnern, deren Teilchengröße in statistisch zufälliger Verteilung sehr unterschiedlich ist, entstehen kann.

Es ist auch bereits bekannt, z.B. aus der britischen Patentschrift 1 027 146, daß die Zahl der während einer Ausfällreaktion gebildeten Kerne von der Beschickungsrate, mit der die Reaktionspartner zugeführt werden, abhängt. Zur Erzielung grobkörniger Kristalle sind jedoch auch nach diesem bekannten Verfahren nachfolgende Fällungsreaktionen erforderlich, die zu den angegebenen, aus Kern und Hülle bestehenden Kristallstrukturen führen. Ferner ist z.B. aus der USA-Patentschrift 3 198 606 ein Kristallwachstumsverfahren

ren bekannt, nach dem Impfkristalle die mit gesättigte Metallsalzlösungen enthaltenden geheizten Beschickungsbehältern in Verbindung stehen, zum Wachsen gebracht werden, sobald die heiße Lösung zu den kälteren Teilen des Ausfällgefäßes wandert. Ferner sind z.B. Verfahren zur Steuerung der Größe von Bariumsulfatkristallen aus der USA-Patentschrift 2 358 050 bekannt. Alle diese bekannten Verfahren werden praktisch bei gleicher Zugabegeschwindigkeit durchgeführt und sind daher vergleichsweise zeitaufwendig.

Es wurde auch bereits versucht, die Ausfällzeit durch allmähliche Erhöhung der Zugabegeschwindigkeit abzukürzen. So ist z. B. aus der deutschen Offenlegungsschrift 1 804 289 ein Verfahren zur Herstellung eines schwach löslichen anorganischen Salzes bekannt, bei dem die Zugabegeschwindigkeit der Reaktionspartner während des Kristallwachstums erhöht wird. Nachteilig an diesem bekannten Verfahren ist jedoch, daß es in Bezug auf zu erzielende Ergebnisse eine Steuerung der Zuflußgeschwindigkeitserhöhung nicht erkennen läßt.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein in einfacher Weise durchzuführendes Verfahren anzugeben, mit dessen Hilfe Metallsalze in Form von praktisch monodispersen, in vorteilhafter Weise grobkörnigen Kristallen innerhalb vergleichsweise kurzer Ausfällzeiten in vorausbestimmter, leicht steuerbarer Weise ausfällbar sind.

Der Erfindung liegt die überraschende Erkenntnis zugrunde, daß die angegebene Aufgabe in besonders vorteilhafter Weise dadurch lösbar ist, daß die Zuflußgeschwindigkeit der Reaktionskomponenten in genau definierter Weise gesteuert wird.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Ausfällung von Metallsalzen in Form von praktisch monodispersen Kristallen innerhalb vergleichsweise kurzer Zeiträume, bei dem eine die Kationen des auszufällenden Metallsalzes enthaltende Lösung und eine die Anionen des auszufällenden Metallsalzes enthaltende Lösung

mit zunehmender Geschwindigkeit in ein Ausfällgefäß einfließen gelassen und in diesem unter Ausfällung der Metallsalzkristalle miteinander umgesetzt werden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man nach Ausfällung der Metallsalzkerne während des Wachstums der durchschnittlichen Teilchengröße der Kristalle die Zuflußgeschwindigkeit der Lösungen entsprechend der Formel

$$at^2 + bt + c$$

worin t die Ausfällzeit und a , b und c empirisch bestimmte, von den Verfahrensbedingungen abhängige Konstanten bedeuten, erhöht.

Zur Durchführung des Verfahrens der Erfindung werden nach Bildung der ersten Metallsalzkerne während der gesamten Ausfällreaktion die Kationen- und Anionenlösung zunehmend schneller in das Reaktionsgefäß einfließen gelassen. Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, die Bildung der monodispersen, vergleichsweise großen Metallsalzkörner im selben Reaktionsmedium und im selben Reaktionsgefäß zu bewirken, in dem auch die Bildung der als Keime wirkenden Kerne erfolgt, da für ein Gelieren, Wiederaufschmelzen und eine Überführung in ein anderes Ausfällmedium keine Notwendigkeit besteht. In der Regel werden dem Reaktionsgefäß wachsende Mengen an Reaktionskomponenten dann zugeführt, wenn die Teilchengröße der gebildeten Kristalle zunimmt.

Die Erzeugung der als Keime wirkenden Kerne ist bei festgesetzter Zuflußrate und Anwendung eines sog. Doppelstrahlausfällverfahrens innerhalb einer vergleichsweise kurzen Zeitspanne beendet. So ist z.B. die Keimbildungsperiode für die meisten Silberhalogenide innerhalb einer Minute beendet. Danach werden in der Regel keine weiteren Kerne mehr gebildet, sofern die Konzentration der zugeführten Reaktionspartner nicht zu rasch erhöht wird. Da das Kristallwachstum an der Oberfläche der gebildeten Körner stattfindet und da sich die Oberfläche der Körner mit der Zeit vergrößert, kann die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle direkt proportional zur Kristallfläche gesteigert werden. Es zeigte sich, daß die Geschwindigkeit des Kristallwachstums durch Zugabe größerer Mengen an Reaktionspartnern erhöht werden kann und daß dies

durch größere Zuflußgeschwindigkeiten der Reaktionspartner in das Reaktionsgefäß bewirkt werden kann. Der pH- und pAg-Wert kann während der Volumenzunahme des Ausfällmediums konstant gehalten oder verändert werden.

Gemäß einer besonders vorteilhaften Ausführungsform des Verfahrens der Erfindung werden die Zuflußgeschwindigkeiten der Reaktionspartner während der Ausfällreaktion stufenweise erhöht, wobei jedoch in jedem Stadium des Kornwachstums für jede bestimmte Korngröße eine maximale Zuflußgeschwindigkeit, oberhalb welcher nach den ersten 5 Minuten, vorzugsweise nach der ersten Minute, beträchtliche Mengen neuer Kerne gebildet werden, nicht überschritten wird.

Gemäß einer weiteren besonders vorteilhaften Ausführungsform des Verfahrens der Erfindung werden als Metallkationen enthaltende Lösung die Lösung eines wasserlöslichen Silbersalzes und als Anionen enthaltende Lösung die Lösung eines wasserlöslichen Halogenids verwendet. Als ganz besonders vorteilhaft hat es sich hierbei erwiesen, den pH- und pAg-Wert durch automatische Feineinstellung zu steuern, um auf diese Weise die Zuflußgeschwindigkeiten der einzelnen Reaktionspartner aufeinander abzustimmen.

Als besonders vorteilhaft hat es sich ferner erwiesen, während der Ausfällreaktion die Zuflußgeschwindigkeiten der als Reaktionspartner dienenden Lösungen so stark zu steigern, daß, wie bereits erwähnt, eine maximale Zuflußgeschwindigkeit, oberhalb welcher nach Beendigung der ursprünglichen, zur Bildung der Ausfällkeime führenden Ausfällreaktion wesentliche Mengen neuer Kerne gebildet werden, nicht überschritten wird, sowie ferner, die Zuflußgeschwindigkeit um einen Faktor zu steigern, der bewirkt, daß die zur Erzeugung von Kristallen einer bestimmten Korngröße erforderliche Ausfällzeit um mindestens 50% vermindert wird, verglichen mit der Ausfällzeit, die erforderlich ist, um bei während der gesamten Ausfällung konstant gehaltenen Zuflußgeschwindigkeiten Kristalle entsprechender Korngröße zu erzeugen.

Das Verfahren der Erfindung ist in der Regel zur Ausfällung von Metallsalzkristallen praktisch jeden Typs verwendbar. Typische,

109836/1361

mit Hilfe des Verfahrens der Erfindung ausfällbare Metallsalze sind z.B. Silberchlorid, Silberbromid, Silberjodid, gemischte Silberhalogenide, Bariumsulfat, Wismutsulfat, Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Bleicarbonat, Bleijodid und Bleisulfat.

Mit Hilfe des Verfahrens der Erfindung sind in besonders einfacher Weise Metallsalzkristalle ausfällbar, die einen vergleichsweise geringen Gehalt an im Kristall eingeschlossenen Metallionen anderen Typs aufweisen, z.B. Körner oder Kristalle, die als Semikonduktoren oder für photographische Zwecke verwendbar sind. Die angegebenen Metallionen können in das Ausfällgefäß zu beliebiger Zeit eingebracht werden, um zu erreichen, daß die Einschlüsse an derartigen Fremdmetallen an genau vorbestimmten Stellen der Kristalle oder über die gesamte Kristallstruktur gleichmäßig verteilt erfolgen. Gemäß der angegebenen Ausführungsform des Verfahrens der Erfindung sind in besonders vorteilhafter Weise Silberhalogenidkörner herstellbar, die Metallionen anderen Typs, z.B. Bleiionen, Wismutionen, Iridiumionen, Goldionen, Osmiumionen, Palladiumionen oder Rhodiumionen, eingeschlossen enthalten.

Mit Hilfe des Verfahrens der Erfindung werden in besonders vorteilhafter Weise monodisperse Salzkristalle in einem flüssigen Medium solchen Typs, in dem die gebildeten Kristalle unlöslich oder nur wenig löslich sind, hergestellt. So hat es sich z.B. als besonders vorteilhaft erwiesen, mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens Silberhalogenid oder Silberhalogenidgemische in einem wässrigen Medium auszufällen. In vorteilhafter Weise kann jedoch die Ausfällung der Silberhalogenid auch in flüssigen organischen Lösungsmitteln erfolgen.

Zur Durchführung des Verfahrens der Erfindung werden, falls es sich um die Ausfällung von Silberhalogeniden handelt, der pH- und/oder der pM-Wert (eine Definition des pM-Werts wird weiter unten angegeben) in der Regel mit Hilfe von üblichen bekannten Vorrichtungen kontrolliert und gesteuert. Typische geeignete derartige Kontroll- und Steuervorrichtungen werden z.B. in der USA-Patentschrift 3 031 304, sowie von F.H. Claes und W. Pee-

laers in einem mit "Crystal Habit Modification of AgBr by Incorporation of I-Ions" überschriebenen Artikel in "Photographische Korrespondenz" (1967), Seiten 103 bis 161, beschrieben. Mit Hilfe von automatischen Steuervorrichtungen des angegebenen Typs kann der pH- und/oder pM-Wert einer derartigen Silberhalogenidemulsion innerhalb eines Bereichs von $\pm 0,02$ Einheiten nach einigen Sekunden ab Start der Ausfällreaktion konstant gehalten werden.

Mit "pM-Wert" wird der negative Logarithmus der Metallionenkonzentration, ausgedrückt in Mol pro Liter bezeichnet. Der pM-Wert kann somit durch folgende Gleichung wiedergegeben werden

$$pM = \log \frac{1}{[M^+]}$$

worin M^+ die Metallionenkonzentration bedeutet.

Die Bestimmung des pM-Wertes kann nach üblichen bekannten Methoden erfolgen. So kann z.B. der pAg-Wert in üblicher bekannter Weise durch Messung der Differenz zwischen einer Bezugselektrode und der pAg-Elektrode bei der es sich um eine Silberelektrode handeln kann, bestimmt werden.

Zur Durchführung des Verfahrens der Erfindung kann die gesamte Ausfällreaktion sowohl mit Unterbrechungen, als auch kontinuierlich oder halbkontinuierlich durchgeführt werden.

Das Verfahren der Erfindung hat sich in besonders vorteilhafter Weise zur Herstellung von monodispersen Kristallen als geeignet erwiesen. In Emulsionen des angegebenen Typs unterscheiden sich in der Regel nicht mehr als etwa 5%, bezogen auf das Gewicht oder die Zahl der vorhandenen Kristalle mit kleinerer als der mittleren Korngröße, und/oder nicht mehr als 5%, bezogen auf das Gewicht oder die Zahl der vorhandenen Kristalle mit größerer als der mittleren Korngröße im Durchmesser um mehr als 25%, vorzugsweise um mehr als 10%, vom mittleren Korndurchmesser.

Die Bestimmung der Korngröße kann mit Hilfe von üblichen bekannten Verfahren erfolgen, z.B. mit Hilfe der Projektionsflächenmethode oder elektronenmikroskopisch. Die Korngrößenverteilung ist leicht berechenbar als der Abweichungskoeffizient, der gleich ist der Standardabweichung multipliziert mit 100 und dividiert durch die durchschnittliche Kornkantenlänge. Das Verfahren der Erfindung ist in solcher Weise steuerbar, daß ein Abweichungskoeffizient von weniger als 20 ± 5 , vorzugsweise von weniger als 10 ± 4 , erzielbar ist.

Mit Hilfe des Verfahrens der Erfindung ist es in besonders vorteilhafter Weise möglich, nach der Doppelstrahlausfällmethode Silberhalogenidkörner der verschiedensten Kristallform, z.B. kubische, oktaedrische oder kubisch-oktaedrische Silberhalogenidkristalle, mit einer Kornkantenlänge von weniger als 0,07 bis über 1,0 Mikron unter Erzielung einer engen Häufigkeitsverteilung der Korngröße in einer einzigen Ausfällreaktion innerhalb von 30 Minuten oder innerhalb noch kürzerer Zeiträume, herzustellen.

Wird das Verfahren der Erfindung unter Verwendung von sog. Reifungsmitteln oder Metallsalzlösungsmitteln durchgeführt, so ist es möglich, monodisperse Körner mit einer Kantenlänge von weniger als 0,07 bis zu 30 Mikron innerhalb von 20 Minuten oder innerhalb noch kürzerer Zeiträume wachsen zu lassen. Als ganz besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, Silberhalogenide mit einer durchschnittlichen Korngröße von mindestens 0,5 Mikron in Gegenwart von sog. Reifungsmitteln auszufällen. Typische geeignete derartige Reifungsmittel sind z.B. Ammoniak, Alkalimetall- oder Ammoniumthiocyanate, oder langkettige Thioäther, wie sie z.B. in der USA-Patentschrift 3 271 157 beschrieben werden.

Das Verfahren der Erfindung ist sowohl kontinuierlich als auch chargenweise durchführbar. Erfolgt die Durchführung

kontinuierlich, so wird zweckmäßig ein röhrenförmiges Reaktionsgefäß, das mit Misch- oder Rührvorrichtungen, die entlang der Längsachse des Reaktors angeordnet sind, ausgestattet ist, verwendet. Die als Reaktionspartner verwendeten Metallsalzlösungen werden längs dem röhrenförmigen Reaktionsgefäß zugeführt, wobei nach Eintritt der anfänglichen Ausfällreaktionen die Reaktionspartner mit höherer Beschickungsgeschwindigkeit zugeführt werden. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, zur Durchführung der kontinuierlichen Arbeitsweise ein röhrenförmiges Reaktionsgefäß mit sich erweiternden Seitenwänden zu verwenden, um die während der späteren Verfahrensstufen zugeführten, vergleichsweise großen Volumengen aufnehmen zu können.

Zur chargenweisen Durchführung des Verfahrens der Erfindung erfolgt die Bildung der Metallsalzkristalle zweckmäßigerweise in einer Doppelstrahlausfällvorrichtung, deren Ausfällgefäß eine schalenförmige Ausgestaltung mit sich nach oben erstreckenden und erweiternden Seitenwänden aufweist. Ein in der angegebenen Weise ausgestaltetes Ausfällgefäß, dessen Seitenwände oben auseinandergehen, ist in vorteilhafter Weise sowohl zur Aufnahme des während der anfänglichen Kristallausfällung vergleichsweise geringen Reaktionsgemischvolumens, als auch zur Aufnahme des während der Verfahrensdurchführung auf Grund der erhöhten Zuflußgeschwindigkeit der Reaktionslösungen zunehmend größer werdenden Volumens des Reaktionsgemisches geeignet. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, das Ausfällgefäß mit einer Rühr- oder Schüttelvorrichtung auszustatten und in besonders vorteilhafter Weise wird eine Vorrichtung des in der USA-Patentschrift 3 415 650 beschriebenen Typs verwendet. Die Zuflußgeschwindigkeiten der Lösungen können mit Hilfe von Pumpen vom Peristaltiktyp gesteuert werden, die ihrerseits wiederum entweder von Hand, vorzugsweise jedoch mit Hilfe einer kontinuierlich mitschreibenden Proportionssteuerung geregelt werden. Die Ionenkonzentration im Reaktionsgemisch

kann mit Hilfe von üblichen bekannten Methoden gemessen werden.

Zur Durchführung des Verfahrens der Erfindung kann die Zuflußgeschwindigkeit der zur Ausfällung der Metallsalzkristalle verwendeten Lösungen je nach angestrebten Typ der zu bildenden Kristalle nach unterschiedlichstem Planungsschema erhöht werden. Es zeigte sich nämlich, daß in jedem Falle durch die Erhöhung der Zuflußgeschwindigkeit der Reaktionspartner größere Metallsalzkörner in kürzeren Ausfällzeiten als nach bekannten Verfahren, zu deren Durchführung die Zuflußgeschwindigkeit praktisch konstant gehalten wird, gebildet werden.

In der Formel

$$at^2 + bt + c$$

bedeuten t die Ausfällzeit und a , b und c von den Verfahrensbedingungen abhängige Konstanten, z.B. von der verwendeten Temperatur, Konzentration, Metallionenkonzentration oder Gefäßgröße abhängige Konstanten. Die Konstanten a , b und c können theoretisch berechnet werden, es hat sich jedoch als besonders vorteilhaft erwiesen, sie für den Typ der verwendeten Ausfällvorrichtung und für die jeweiligen Verfahrensbedingungen empirisch zu ermitteln.

Zur Bestimmung der angegebenen Konstanten werden zweckmäßig während eines Versuchsansatzes zur Ausfällung von Metallsalzen periodisch Proben des Reaktionsgemisches entnommen und auf Kristallbildung untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse werden sodann graphisch ausgewertet, indem sie als Punkte für unterschiedliche Bedingungen, unter denen noch eine merkliche Kernneubildung erfolgt, aufgetragen werden. Aus dieser Auswertung

kann sodann die Formel für optimale Zuflußgeschwindigkeiten für jeden beliebigen Zeitpunkt berechnet werden, die ein vorteilhaftes Kornwachstum praktisch ohne Kornneubildung ermöglichen.

Gemäß einer besonders vorteilhaften Ausführungsform des Verfahrens der Erfindung zur Ausfällung von Silberhalogeniden werden die Zuflußgeschwindigkeiten während der gesamten Dauer einer kontinuierlichen Ausfällung um mindestens etwa 20% erhöht, wenn eine durchschnittliche Korngröße von über 0,5 Mikron angestrebt wird, um mindestens 100% erhöht, wenn eine durchschnittliche Korngröße von über 1,5 Mikron angestrebt wird und um mindestens 200% erhöht, wenn eine durchschnittliche Korngröße von über 3,0 Mikron angestrebt wird. Es muß jedoch betont werden, daß Verbesserungen in bezug auf gleichmäßiges Kornwachstum bei Erhöhung der Zuflußgeschwindigkeiten der Reaktionspartner zum Ausfällgefäß unabhängig vom Ausmaß der Erhöhung erzielt werden, sofern dafür gesorgt wird, daß die Zuflußgeschwindigkeit nicht so stark erhöht wird, daß in beträchtlichem Ausmaß eine Kernneubildung erfolgt. Gemäß einer besonders vorteilhaften Ausführungsform des Verfahrens der Erfindung wird die Zuflußgeschwindigkeitserhöhung in der Weise gesteuert, daß die Zuflußgeschwindigkeit noch nicht so hoch ist, daß bereits eine wesentliche Kernneubildung erfolgt, daß sie jedoch mindestens so hoch ist, daß die zur Bildung von Kristallen mit einer bestimmten Korngröße erforderliche Zeit um mindestens 50% kürzer ist als die zur Bildung von Kristallen entsprechender Korngröße bei Konstanthaltung der Zuflußgeschwindigkeit während der gesamten Ausfällungsdauer erforderliche Zeit.

Mit Hilfe des Verfahrens der Erfindung können, wie bereits erwähnt, praktisch alle Metallsalze, die in einem flüssigen Medium aus den entsprechenden Reaktionskomponenten ausfällbar sind, ausgefällt werden. Als ganz besonders vorteilhaft hat

es sich erwiesen, mit Hilfe des Verfahrens der Erfindung Silberchlorid, Silberbromid, Silberbromjodid, Silberchlorbromjodid oder Gemische derselben auszufällen, ggf. auch in Form von Emulsionen, beispielsweise Lippmannemulsionen, ammoniakalischen Emulsionen oder mit Hilfe von Thiocyanat oder Thioäthern gereiften Emulsionen, z.B. solchen des in den USA-Patentschriften 2 222 264, 3 320 069 sowie 3 271 157 beschriebenen Typs.

Ferner eignet sich das Verfahren der Erfindung zur Herstellung von Emulsionen, die das Bild vorwiegend an der Oberfläche des Silberhalogenidkorns erzeugen, oder von Emulsionen vom Innenkorntyp, die das Bild vorwiegend im Innern des Silberhalogenidkorns erzeugen, wie dies z.B. in den USA-Patentschriften 2 592 250, 3 206 313, 3 367 778 und 3 447 927 beschrieben wird. Mit Hilfe des Verfahrens der Erfindung können Silberhalogenidkörner ausgefällt werden, die zur Herstellung von negativen oder direktpositiven Emulsionen, wie diese z.B. in den USA-Patentschriften 2 184 013, 2 541 472, 3 367 778, 2 563 785, 2 456 953 und 2 861 885, in der britischen Patentschrift 723 019 und der französischen Patentschrift 1 520 821 beschrieben werden, geeignet sind.

Zur Durchführung des Verfahrens der Erfindung kann die eigentliche Ausfällung der Metallsalze in Gegenwart von üblichen bekannten Zusätzen, die eine nachteilige physikalische oder chemische Beeinflussung der gebildeten Kristalle, z.B. eine Verklumpung, verhindern, durchgeführt werden, z.B. in Gegenwart von Peptisiermitteln, oberflächenaktiven Mitteln oder Ausfällhilfsmitteln. Derartige Ausfällhilfsmittel oder Peptisiermittel können z.B. den Lösungen, die die Kationen bzw. Anionen des auszufällenden Metallsalzes enthalten, einverleibt werden, oder sie können dem Ausfällgefäß zugesetzt werden, bevor die Ausfällreaktion ausgelöst wird.

Wird Silberhalogenid nach dem Verfahren der Erfindung ausgefällt, so hat es sich in der Regel als vorteilhaft erwiesen, die Ausfällungen in Gegenwart eines Peptisiermittels durchzuführen, z.B. in Gegenwart von Gelatine, synthetischen Polymerisaten, bei-

spielsweise hydrophilen Polymerisaten des in der USA-Patentschrift 3 425 836 beschriebenen Typs, Acrylyl- oder Methacrylyl-histidinpolymerisaten des in der USA-Patentschrift 3 419 397 beschriebenen Typs, hydrophilen Polymerisaten des in der USA-Patentschrift 3 392 025 beschriebenen Typs, Vinylamineinheiten enthaltenden ^{Misch} Polymerisaten des in der USA-Patentschrift 3 415 653 beschriebenen Typs, Mischpolymerisaten des in der deutschen Patentschrift (Patentanmeldung P 19 04 149.7-42) beschriebenen Typs, oder Mischpolymerisaten des in der deutschen Patentschrift (Patentanmeldung P 19 04 147.5-51) beschriebenen Typs.

Die nach dem Verfahren der Erfindung erhaltenen Metallsalze können ggf. zur Entfernung der vorhandenen löslichen Salze gewaschen werden. Typische geeignete Waschmethoden sind z.B. solche, bei denen durch Abkühlung eine Erstarrung oder Gelierung bewirkt und anschließend eine Auslaug- oder Koagulationswaschung durchgeführt wird, beispielsweise Waschverfahren, wie sie in den USA-Patentschriften 2 618 556, 2 614 928, 2 565 418, 3 241 969 und 2 489 341 beschrieben werden.

Werden mit Hilfe des Verfahrens der Erfindung Silberhalogenide ausgefällt, so können den die Silberhalogenide enthaltenden Emulsionen nach Beendigung der Ausfällung oder gegen Ende der Ausfällung bekannte, für den angegebenen Zweck üblicherweise verwendete Zusätze einverleibt werden. Typische geeignete derartige Zusätze sind z.B. chemische Sensibilisatoren, spektrale Sensibilisatoren, Entwicklungsmodifizierungsmittel, Antischleiermittel, Schleiermittel, falls es sich um direktpositive Emulsionen handelt, Entwicklerverbindungen, Härtungsmittel und Beschichtungshilfsmittel.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiel 1

Zur Ausfällung von Silberbromid wurden nach der Doppelstrahl-ausfällmethode mit Hilfe einer üblichen bekannten Vorrichtung bei einer Versuchsdauer von 28 Minuten zu einer Gelatinelösung

109836/1361201

ORIGINAL INSPECTED

2,85 n-Reaktionslösungen bei 70°C und einem pAg-Wert von $9,2 \pm 0,03$ zufließen gelassen. Die Zuflußgeschwindigkeiten der Reaktionslösungen, ausgedrückt in ml/Min., wurden alle 4 Minuten entsprechend der empirisch erhaltenen Formel $0,31t^2 + 5,1t + 20$ erhöht.

Die erhaltenen Silberbromidkristalle waren oktaedrisch und wiesen eine Kantenlänge von 0,60 Mikron bei einem Abweichungskoeffizienten von 6,2 auf. Zur Herstellung von Silberbromidkristallen des angegebenen Typs wäre nach üblichen bekannten Methoden eine Versuchsdauer von 200 Minuten erforderlich.

Beispiel 2

Zur Ausfällung von Silberbromid nach der Doppelstrahlausfällmethode mit Hilfe einer üblichen bekannten Vorrichtung bei einer Versuchsdauer von 29 Minuten wurden zu einer Gelatinelösung 5 n-Reaktionslösungen bei 70°C und einem pAg-Wert von $9,3 \pm 0,3$ während der ersten 4 Minuten und einem pAg-Wert von $7,8 \pm 0,16$ während der restlichen Versuchsdauer zufließen gelassen. Die Zuflußgeschwindigkeiten der Reaktionslösungen wurden alle 4 Minuten erhöht entsprechend der empirisch ermittelten Formel $0,126t^2 + 0,47t + 5,2$.

Die erhaltenen Silberbromidkristalle waren kubisch und wiesen eine Kantenlänge von 0,33 Mikron bei einem Abweichungskoeffizienten von 6,0 auf. Zur Herstellung von Silberbromidkristallen des angegebenen Typs nach üblichen bekannten Verfahren wäre eine Versuchsdauer von 267 Minuten erforderlich.

Beispiel 3

Zur Ausfällung von Silberbromid nach der Doppelstrahlausfällmethode wurden mit Hilfe einer üblichen bekannten Vorrichtung bei einer Versuchsdauer von 17 Minuten zu einer Gelatinelösung eine 3,5 n-Bromidlösung sowie eine 3,5 n-Silbernitratlösung bei 40°C und einem pAg-Wert von $9,35 \pm 0,06$ zufließen gelassen. Das Ausfällgefäß enthielt Ammoniumhydroxyd in Form einer 0,6 n-Lösung sowie als Pufferverbindung Ammoniumnitrat in einer zureichenden Menge.

109836/1361

COPY

Einstellung eines pH-Wertes von 9,6 erforderlichen Menge. Die als Reaktionslösung verwendete 3,5 n-Bromidlösung enthielt ebenfalls Ammoniumhydroxyd und Ammoniumnitrat, um die angegebene Pufferstärke aufrecht zu erhalten. Die Zuflußgeschwindigkeit der Reaktionslösungen wurde alle 4 Minuten erhöht entsprechend der empirisch ermittelten Formel $1,22t^2 + 2,50t + 29,5$.

Die erhaltenen Silberbromidkristalle waren kubisch und wiesen eine Kantenlänge von 1,55 Mikron bei einem Abweichungskoeffizienten von 2,3 auf. Zur Herstellung von Silberbromidkristallen des angegebenen Typs nach üblichen bekannten Verfahren wäre eine Versuchsdauer von 68 Minuten erforderlich.

Beispiel 4

Das in Beispiel 3 beschriebene Verfahren wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß der pAg-Wert $10,3 \pm 0,03$ betrug. Die erhaltenen Silberbromidkristalle waren oktaedrisch und wiesen eine Kantenlänge von 1,0 Mikron bei einem Abweichungskoeffizienten von 6,3 auf. Zur Ausfällung von Silberbromidkristallen des angegebenen Typs nach üblichen bekannten Verfahren wäre eine Versuchsdauer von 68 Minuten erforderlich.

Beispiel 5

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren jedoch mit der Ausnahme, daß die Ausfällung in Abwesenheit von Gelatine erfolgte wurden Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Bleicarbonat, Bleijodid und Wismütsulfat ausgefällt. In jedem der angegebenen Versuche wurden entsprechend vorteilhafte Ergebnisse, nämlich ein entsprechend rasches Kornwachstum und eine entsprechend gleichmäßige Teilchengrößenverteilung wie in Beispiel 1 erhalten.

Beispiel 6

Es wurde eine licht-entwickelbare, direkt-kopierbare Silberchlorbromidemulsion mit einem Chloridgehalt von 14 Mol-% hergestellt durch Zugabe einer wässrigen Lösung von Silbernitrat und einer wässrigen Lösung von Kaliumchlorid und Kaliumbromid zu

109836/1361

COPY

BAD ORIGINAL

einer rasch geführten wässrigen Lösung, die Poly/ \bar{N} -(3-Thia-butyl)acrylamid-Acrylsäure-3-Acryloxypropan-1-sulfonsäure, Natriumsalz₇ sowie ferner pro Mol Silber 3 g Bleinitrat enthielt. Die Ausfällung erfolgte unter Erhöhung der Zugabegeschwindigkeit nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren innerhalb von 48 Minuten (die Ausfällung nach üblichen bekannten Verfahren ohne Verwendung eines Reifungsmittels würde mindestens 2 Stunden dauern). Die erhaltene Emulsion wurde zur Entfernung wasserlöslicher Salze gewaschen.

Die erhaltenen Silberchlorbromidkristalle waren oktaedrisch und wiesen eine Kantenlänge von 0,77 Mikron bei einem Abweichungskoeffizienten von 5,2 auf.

Ferner wurde nach dem angegebenen Verfahren eine Vergleichsemulsion hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, daß die Zugabegeschwindigkeit konstant gehalten und in das Ausfällgefäß 1,8-Dihydroxy-3,6-dithiaoctan als Reifungsmittel eingebracht wurde. Die erhaltenen Silberchlorbromidkristalle dieser Vergleichsemulsion wiesen eine Kantenlänge von 0,8 Mikron auf.

Den beiden erhaltenen Emulsionen wurden die folgenden Zusätze einverleibt: (1) als spektraler Sensibilisator 5-{ $\bar{5}$,6-Dichloro-1-(2-diäthylaminoäthyl)-3-äthyl-2-benzimidazolinylden₇} - 3-äthylrhodanin, (2) als Stabilisator Diäthylaminoäthanol sowie (3) als stickstoffhaltigen Halogenakzeptor Urazol. Die auf diese Weise erhaltenen Emulsionen wurden auf ~~den~~ Schichtträger aufgetragen und getrocknet.

Die erhaltenen Aufzeichnungsmaterialien wurden in einem Sensitometer 10^{-4} Sekunden lang durch ^{einen} $\sqrt{2}$ Stufen enthaltenden Stufenkeil belichtet. Die belichteten Aufzeichnungsmaterialien wurden mit Hilfe von Licht entwickelt, indem sie 5 Minuten lang dem von Fluoreszenzlampen ausgestrahlten kalten weißen Licht von 50 Fußkerzen exponiert wurden. In den entwickelten Aufzeichnungsmaterialien wurde die minimale sowie die maximale Dichte in einem Reflektionsdensitometer gemessen, worauf die Dichtedifferenz ΔD der Direktkopien errechnet wurde.

Die in frischem Zustand getesteten Aufzeichnungsmaterialien wurden einem Schwundtest unterworfen, zu dessen Durchführung die Filmproben 1 Woche lang bei einer Temperatur von $23,3^{\circ}\text{C}$ und einer relativen Feuchtigkeit von 43 bzw. 23% dem kalten weißen Licht von Fluoreszenzlampen ausgesetzt wurden. Danach wurden in der angegebenen Weise die minimale und die maximale Dichte gemessen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Emul- sion	Frischtest			Schwundtest (23% rel. Feucht.)			Schwundtest (43% rel. Feucht.)		
	Dmax	Dmin	ΔD	Dmax	Dmin	ΔD	Dmax	Dmin	ΔD
Ver- gleichs- probe	0,77	0,19	0,58	0,42	0,26	0,16	0,60	0,30	0,30
Probe 1	0,82	0,20	0,62	0,60	0,24	0,36	0,75	0,29	0,46

Die Ergebnisse zeigen, daß bei dem mit frischen Proben durchgeführten Test sowohl mit Hilfe der Vergleichsprobe als auch mit Hilfe der die erfindungsgemäß ausgefällten Silberhalogenide enthaltenden Filmprobe Bilder mit vergleichbaren Dichtewerten erhalten wurden. Die Ergebnisse der Schwundtests zeigen jedoch, daß sich die die erfindungsgemäß ausgefällten Silberhalogenide enthaltende Probe gegenüber der Vergleichsprobe durch eine verbesserte Stabilisierung auszeichnet.

P a t e n t a n s p r ü c h e

=====

1. Verfahren zur Ausfällung von Metallsalzen in Form von praktisch monodispersen Kristallen innerhalb vergleichsweise kurzer Zeiträume, bei dem eine die Kationen des auszufällenden Metallsalzes enthaltende Lösung und eine die Anionen des auszufällenden Metallsalzes enthaltende Lösung mit zunehmender Geschwindigkeit in ein Ausfällgefäß einfließen gelassen und in diesem unter Ausfällung der Metallsalzkristalle miteinander umgesetzt werden, dadurch gekennzeichnet, daß man nach Ausfällung der Metallsalzkerne während des Wachstums der durchschnittlichen Teilchengröße der Kristalle die Zuflußgeschwindigkeit der Lösungen entsprechend der Formel

$$at^2 + bt + c$$

worin t die Ausfällzeit und a, b und c empirisch bestimmte, von den Verfahrensbedingungen abhängige Konstanten bedeuten, erhöht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung von Metallsalzkristallen mit einer durchschnittlichen Korngröße von etwa 0,02 bis 30 Mikron die Ausfällung in einem einzigen Ausfällgefäß durchführt und während der Ausfällung die im Reaktionsgemisch vorhandenen Metallsalzkristalle oder Flüssigkeiten nicht entfernt.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den pM- und pH-Wert der im Ausfällgefäß vorhandenen Flüssigkeiten während der Ausfällung praktisch konstant hält.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ausfällung chargenweise oder kontinuierlich durchführt.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zuflußgeschwindigkeit der Lösungen nur so stark erhöht, daß eine merkliche Metallsalzkernneubildung nicht erfolgt.
6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zuflußgeschwindigkeit der Lösungen so stark erhöht, daß die zur Erzeugung von Metallsalzkristallen bestimmter Korngröße erforderliche Zeit um mindestens 50% kürzer ist als die zur Erzeugung von Metallsalzkristallen entsprechender Korngröße bei Konstanthaltung der Zuflußgeschwindigkeit erforderliche Zeit.
7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man während der Ausfällung die Zuflußgeschwindigkeit der Lösungen um mindestens etwa 20% zur Erzielung von Metallsalzkristallen mit einer durchschnittlichen Korngröße von mindestens 0,5 Mikron, um mindestens etwa 100% zur Erzielung von Metallsalzkristallen mit einer durchschnittlichen Korngröße von mindestens 1,5 Mikron, und um mindestens etwa 200% zur Erzielung von Metallsalzkristallen mit einer durchschnittlichen Korngröße von mindestens 3,0 Mikron erhöht.
8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kationen enthaltende Lösung eine Silberionen enthaltende Lösung, und als Anionen enthaltende Lösung eine Halogenidionen enthaltende Lösung verwendet.
9. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ausfällung in Gegenwart eines Reifungsmittels durchführt.
10. Verfahren nach Ansprüchen 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ausfällung in Gegenwart von Gelatine oder einem polymeren Peptisiermittel durchführt.

11. Verfahren nach Ansprüchen 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ausfällung von Silberhalogenid in Gegenwart von vergleichsweise geringen Mengen an Metallionen anderen Typs als Silberionen durchführt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)